

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005014

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-083839  
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 3 8 3 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 8 3 8 3 9  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ジャパンエナジー

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	TY160304P1
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C10M101/02
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナジー内
【氏名】	小林 学
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナジー内
【氏名】	石田 勝昭
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナジー内
【氏名】	斉藤 政行
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナジー内
【氏名】	谷地 弘志
【特許出願人】	
【識別番号】	304003860
【氏名又は名称】	株式会社ジャパンエナジー
【代表者】	高萩 光紀
【代理人】	
【識別番号】	100096367
【弁理士】	
【氏名又は名称】	藤吉 一夫
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	246549
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0402979

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

実質的にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみから構成され、以下の（a）および（b）の条件を満たす潤滑油基油。

（a）一分子中の平均炭素数  $N_c$  が 28 以上 40 以下である。

（b） $^{13}\text{C}$ -NMR 分析により求められる全炭素に対する  $\text{CH}_3$  炭素の比率と平均炭素数から導出される一分子中の平均分岐数  $N_b$  が、一分子中の平均炭素数を  $N_c$  とした時、 $(0.2 N_c - 3.1)$  以下 1.5 以上である。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の潤滑油基油が、一分子中の平均炭素数  $N_c$  が 25 以上のノルマルパラフィンの異性化反応により得られたものである請求項 1 に記載の潤滑油基油。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のノルマルパラフィンが、フィツシャー・トロプシュ合成ワックスである請求項 2 に記載の潤滑油基油。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の潤滑油基油の製造方法であって、10% 留出温度が  $360^\circ\text{C}$  以上のフィツシャー・トロプシュ合成ワックスからなる原料油を、 $360^\circ\text{C}$  以上の沸点を有する留分の減少率が 40 重量% 以下である条件で異性化反応を行う潤滑油基油の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 潤滑油基油およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、モーターオイルなどの潤滑油原料となるような、粘度指数が高く、かつ、流動点が高い潤滑油基油およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、潤滑油基油は、主に原油を原料として製造されてきた。近年、モーターオイル（自動車用潤滑油）の高性能化が要請され、粘度指数が高く、かつ、流動点が高い潤滑油基油が求められている。

【0003】

同時に環境への影響を低減することも求められている。このため、潤滑油基油中の硫黄分、窒素分、芳香族分などの低減が必要であるが、原油を原料とする場合には、これらの十分な低減は困難である。そのため、イソパラフィンが主成分であり、実質的にアロマ分、ナフテン分、オレフィン分、硫黄分、窒素分などを含まないフィッシャー・トロプシュ合成ワックスを原料として水素異性化により製造された燃料油、潤滑油は、昨今大きな注目を集めている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを原料とした場合には、粘度指数や流動点などの潤滑油基油の特性が十分でない。本発明は、従来の原油を原料として製造された潤滑油基油よりも優れた特性を有する潤滑油基油、および、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを原料として、このような優れた特性を有する潤滑油基油の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、潤滑油基油を構成するイソパラフィンが十分な分岐を有しないと低温での流動性が満足できるものでなく、また逆に過度に分岐していると、十分な粘度指数が得られないことから、イソパラフィンの分岐数にある特定の範囲に制御することにより望ましい品質の潤滑油基油が得られること、また、十分な動粘度を得るためには十分に高い分子量を有する必要があることに着目した。

【0006】

また、潤滑油成分は、多くの場合360℃以上の沸点を有する高炭素数の炭化水素化合物から構成されるが、構造異性体の数が多いためガスクロマトグラフィーなどの分析手法では化合物の構造の同定が困難である。そのため、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを異性化することにより製造された潤滑油基油が、どの程度分岐が進行したものであるかを評価することが困難であり、適度な分岐数を有する潤滑油基油を製造するための最適な原料ワックスの選定、異性化反応条件の設定が困難であった。

【0007】

そこで、本発明者は、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析結果を詳細に解析することにより潤滑油基油の分岐数の平均値を決定できることを見出し、同手法により決定される平均分岐数と原料ワックスの炭素数、さらには異性化反応条件が潤滑油基油の粘度指数などの性能と相関を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0008】

本発明は、実質的にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみから構成され、以下の(a)および(b)の条件を満たす潤滑油基油である。

(a) 一分子中の平均炭素数 $N_c$ が28以上40以下である。

(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR分析により求められる全炭素に対する $\text{CH}_3$ 炭素の比率と平均炭素数から導

出される一分子中の平均分岐数  $N_b$  が、一分子中の平均炭素数を  $N_c$  とした時、 $(0.2N_c - 3.1)$  以下  $1.5$  以上である。この一分子中の平均分岐数  $N_b$  と一分子中の平均炭素数  $N_c$  の範囲を図 1 に示す。

#### 【0009】

潤滑油基油が、一分子中の平均炭素数が  $25$  以上のノルマルパラフィンの異性化反応により得られたものであること、さらに、この原料となるノルマルパラフィンが、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスであることが好ましい。

#### 【0010】

本発明の潤滑油基油の製造方法は、上述の潤滑油基油の製造方法であって、 $10\%$  留出温度が  $360^\circ\text{C}$  以上のフィッシャー・トロプシュ合成ワックスからなる原料油を、 $360^\circ\text{C}$  以上の沸点を有する留分の減少率が  $40$  重量% 以下である条件で異性化反応を行うものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の潤滑油基油は、実質的にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみからなり、一分子中の平均炭素数と平均分岐数が所定の範囲にあるものであるため、流動点が低く、粘度指数が高く、かつ、アロマ分、ナフテン分などを含まない潤滑油基油を提供することができる。

#### 【0012】

このような潤滑油基油は、原料油の  $10\%$  留出温度が  $360^\circ\text{C}$  以上のフィッシャー・トロプシュ合成ワックスを用いて異性化反応を行ない、その異性化反応を  $360^\circ\text{C}$  以上の沸点を有する留分の減少率が  $40$  重量% 以下で行なうことで、実質的にアロマ分、ナフテン分、オレフィン分、硫黄分、窒素分などを含まず、特性に優れた潤滑油基油を製造することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

〔ノルマルパラフィンからなる原料油〕

本発明の製造方法に用いるノルマルパラフィン（直鎖鎖状飽和炭化水素）からなる原料油は、 $10\%$  留出温度が  $360^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $380^\circ\text{C}$  以上、特に好ましくは  $400^\circ\text{C}$  以上のフィッシャー・トロプシュ合成ワックスである。この原料油は、フィッシャー・トロプシュ法により合成されたフィッシャー・トロプシュ合成ワックスを蒸留などにより軽質留分をカットすることで得ることができる。

#### 【0014】

原料油中のノルマルパラフィン含有量は  $85$  質量% 以上、特に  $95$  質量% 以上が好ましい。不純物含有量としては、硫黄分  $500 \text{ ppm}$  以下、特に  $50 \text{ ppm}$  以下、また、窒素分  $100 \text{ ppm}$  以下、特に  $10 \text{ ppm}$  以下が好ましい。原料油は、上記の性状を有するものが好ましく使用することができる。原料油は、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを  $50$  質量% 以上、特に  $80$  質量% 以上、さらには  $95$  質量% 以上含むことが好ましい。

#### 【0015】

原料油には、石油精製工程、例えば潤滑油製造工程の 1 つである溶剤脱ろう工程から得られるスラックワックスなどを加えることもできる。なお、フィッシャー・トロプシュ法とは、一酸化炭素と水素を、触媒を用いて反応させ、主に直鎖状炭化水素、また少量ではあるがオレフィンやアルコール等を合成する方法である。さらに、エチレンの重合により得られる長鎖  $\alpha$ -オレフィンも原料として用いることができる。

#### 【0016】

〔原料油の異性化〕

本発明の製造方法で用いる異性化は、いわゆる水素異性化が好ましい。水素異性化は、水素の存在下、原料油を水素異性化触媒と接触させるものであり、反応温度が  $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 、特に  $325 \sim 365^\circ\text{C}$ 、水素圧力が  $1 \sim 20 \text{ MPa}$ 、特に  $3 \sim 9 \text{ MPa}$ 、水

素／オイル比が100～2000NL／L、特に800～1800NL／L、液空間速度(LHSV)が0.3～5hr<sup>-1</sup>の反応条件で行うことが好ましい。

#### 【0017】

また、発明者は、原料のノルマルパラフィンの転化率が低い時に、イソパラフィン（分岐鎖状飽和炭化水素）の平均分岐数も低く、最終的に得られた潤滑油基油が高い性能を示すことを見出した。ノルマルパラフィンの転化率は、いわゆる分解率と関連し、原料油の10%留出温度が360℃以上の場合、360℃以上の沸点を有する留分の減少率を40重量%以下、特に30重量%以下とすることで、より高性能な潤滑油基油が得られるので好ましい。一回の水素異性化により未反応のまま残存するノルマルパラフィンが多く潤滑油基油の収率が低い場合は、水素異性化後にノルマルパラフィンを脱ロウ工程などで分離し、分離されたノルマルパラフィンを水素異性化原料にリサイクルすることも可能である。

#### 【0018】

##### 〔水素異性化触媒〕

本発明の製造方法で用いる水素異性化触媒は、特に限定されないが、固体異性化触媒が好ましく用いられる。例えば、特許文献1に開示されているワックス異性化用触媒や、特許文献2に開示されている水素化分解触媒触媒を転用して用いることができる。水素異性化触媒として、モレキュラーシーブなどの固体酸性を示す無機多孔質酸化物を含む担体に水素化活性金属を担持したものが好ましく用いられる。なお、このような水素異性化においては、同時に、分解反応も進行する。水素異性化触媒は、いわゆる硫化処理により水素化活性金属を硫化金属とした後に水素異性化に用いることが好ましい。

【特許文献1】特許第2901047号公報

【特許文献2】特表2002-523231号公報

#### 【0019】

固体酸性を示す無機多孔質酸化物としては、シリカ、シリカアルミナ、モレキュラーシーブなどが挙げられる。モレキュラーシーブとしては、細孔長径6.5～7.5Åの細孔を有し、かつSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が50以上、特に100～500である結晶性モレキュラーシーブが好ましく用いられる。シリカアルミナは、非晶質または結晶質のものを用いることができるが、非晶質のものを用いることが好ましい。非晶質シリカアルミナのシリカ／アルミナモル比の範囲は3～8が好ましい。特に、結晶性モレキュラーシーブとシリカアルミナの両方を含むことが好ましい。固体酸性を示す無機多孔質酸化物の含有量は、触媒の1～60重量%、特に10～30重量%が好ましく、担体の残部は、アルミナをバインダーとして用いることが好ましい。担体にはアルミニウム、ケイ素を構成元素とする酸化物以外は含まれていない方が好ましいが、マグネシア、ジルコニア、ボリア、カルシアを含ませることもできる。触媒中のケイ素含有量は、ケイ素元素重量として1～20重量%、特に2～10重量%が好ましい。

#### 【0020】

細孔長径が6.5～7.5Åである結晶性モレキュラーシーブには、ゼオライトL、Y、Ω、モルデナイト、ゼオライト類似化合物であるシリコアルミノホスフェート・モレキュラーシーブ(SAPO)が挙げられ、これらはいずれも用いることができる。しかし、このうち、ゼオライトYは、細孔径が7.4Åの細孔を有しているが、そのチャンネル構造に起因した2次的な分解があるのでワックス異性化にはあまり好ましくない。

#### 【0021】

また、この結晶性モレキュラーシーブは酸性度を低くしたものであることが好ましく、このためSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を50以上としたものが好ましく用いられる。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が50に満たないと、少量の添加であっても分解活性が高すぎて低い潤滑基油留分収率、低い粘度指数の基油しか得られないか、または、コーク等の堆積による触媒失活が激しく触媒寿命が短くなることがある。

#### 【0022】

結晶性モレキュラーシーブの形状は特に問わないが、100μm以下、好ましくは0.1

～50  $\mu\text{m}$ のメジアン径を有する粒子状のものを使用することが好ましい。また、結晶性モレキュラーシーブの触媒全体に対する配合量は1～60重量%、特に1～30重量%とすることが好ましい。結晶性モレキュラーシーブの添加量が1重量%に満たない場合は、異性化活性が低く、また、60重量%を越える添加は、分解活性が高くなり、異性化選択性が低くなるため好ましくない。結晶性モレキュラーシーブの分子ふるい機能や、酸性度は少量の添加であっても、この量で充分発揮される。また、このように、アルミナへの結晶性モレキュラーシーブの添加量が比較的少量であることが水素化金属成分として第8族卑金属および第6A族金属の使用を可能にする。

#### 【0023】

担持金属としては特に制限はないが、一般の水素化精製触媒に用いられるような水素化金属成分である周期律表第8族金属および第6A族金属、例えばニッケル、コバルト、モリブデンおよびタングステン等のいずれか1種あるいは2種以上を組み合わせて用いる。これらの金属担持量は、触媒に対し、金属成分としての合計量で、好ましくは3～30重量%、特に10～20重量%の範囲で適宜選定するとよい。なお、これらの金属成分に併せて、これ以外の元素、例えばリン等を担持してもよい。リン等の他の元素は1～7重量%の範囲で適宜選定するとよい。

#### 【0024】

##### 〔残存ワックス分の脱ロウ〕

原料油の異性化による生成油中に残存するワックス分（ノルマルパラフィン分）は潤滑油基油の流動点を悪化させるため、脱ロウ処理により除去する必要がある。脱ロウ方法には、溶剤脱ロウ法もしくは脱ロウ触媒を用いる接触脱ロウ法を用いることができる。

#### 【0025】

溶剤脱ロウ法でワックス分を除去する際は、まず生成油100重量%に対して200～800重量%の脱ロウ溶剤を加えて混合し、冷却し、ワックス分を濾別して、脱ロウ溶剤を蒸留などにより分離して脱ロウ油を得ることができる。脱ロウ溶剤としては、メチルエチルケトンとトルエンの混合液、プロパンなどを用いることができる。冷却温度は、 $-10 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 、特に $-20 \sim -40^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

#### 【0026】

接触脱ロウでワックス分を除去する際は、水素の存在下に生成油を接触脱ロウ触媒と接触させ、必要に応じて蒸留などにより目的外の留分を分離して脱ロウ油を得ることができる。接触脱ロウ触媒としては、モレキュラーシーブを含有する触媒が好ましく用いられる。用いられるモレキュラーシーブに特に制限はないが、MF I型のゼオライトを含有する触媒が好ましく用いられる。MF I型のゼオライトは、 $0.56 \text{ nm} \times 0.53 \text{ nm}$ の直線状の細孔、および $0.55 \text{ nm} \times 0.51 \text{ nm}$ のジグザグの細孔を有し、ノルマルパラフィンが選択的に細孔内に拡散するため、高い脱ロウ反応性を示すことが知られている。

【非特許文献1】 I. E. Maxwell; Catalyst Today 1: 385-413 (1987)

#### 【0027】

##### 〔脱ロウ油の分留〕

脱ロウ処理された脱ロウ油は、必要に応じて蒸留などにより目的外の留分を分離して潤滑油基油となる。通常は $350^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の以上の留分が用いられ、その10%留出温度 $350^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ となる。

#### 【0028】

##### 〔潤滑油基油〕

本発明による潤滑油基油は、実質的にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみから構成され、(a) 一分子中の平均炭素数 $N_c$ が28以上40以下であり、かつ、(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR分析により求められる全炭素に対する $\text{CH}_3$ 炭素の比率と平均炭素数 $N_c$ から導出される一分子中の平均分岐数 $N_b$ が、一分子中の平均炭素数を $N_c$ とした時、 $(0.2N_c - 3.1)$ 以下1.5以上である。

#### 【0029】

潤滑油基油は、ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量が80重量%



以上、特には90重量%以上、さらには95重量%以上が好ましい。一分子中の平均炭素数 $N_c$ は29以上35以下が好ましい。一分子中の平均分岐数 $N_b$ が、 $(0.2N_c - 3.1)$ 以下2.0以上が好ましい。粘度指数は、通常140～180、特には145～170を得ることができる。流動点は、通常0℃～-50℃、特には-10℃～-40℃を得ることができる。

#### 【0030】

潤滑油基油が、一分子中の平均炭素数 $N_c$ が25以上、特には25以上35以下のノルマルパラフィンの異性化反応により得られたものであること、さらに、この原料となるノルマルパラフィンが、フィツシャー・トロプシュ合成ワックスであることが好ましい。40℃動粘度は、通常14 mm<sup>2</sup>/s～40 mm<sup>2</sup>/s、特には17 mm<sup>2</sup>/s～25 mm<sup>2</sup>/sが好ましい。100℃動粘度は、通常3 mm<sup>2</sup>/s～10 mm<sup>2</sup>/s、特には4 mm<sup>2</sup>/s～8 mm<sup>2</sup>/sが好ましい。

#### 【0031】

本発明の潤滑油基油は、そのまま、また、他の潤滑油基油と混合して、適宜他の添加剤などを配合することにより潤滑油となる。このような潤滑油としては、車両用エンジン油、車両用ギヤー油などが挙げられる。

#### 【0032】

〔潤滑油基油の平均炭素数の導出方法〕

蒸留ガスクロ分析などのガスクロ分析を行った際のイソパラフィンの保持時間は、一般に同炭素数のノルマルパラフィンよりも短い。ここで、同じ炭素数を有するイソパラフィンの保持時間は、同炭素数のノルマルパラフィンよりも短く、炭素数が一つ小さいノルマルパラフィンよりも長いと仮定することにより、ガスクロ分析の保持時間領域と炭素数を関連付けることができる。これを利用し、ガスクロ分析の保持時間領域の面積比より平均炭素鎖長を決定できる。

#### 【0033】

〔潤滑油基油の<sup>13</sup>C-NMR測定〕

例えば、試料濃度約50%の重クロロホルム溶液を10mmφ NMR試料管に入れて、<sup>13</sup>C-NMR測定用試料とした。DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 法を用いることにより<sup>13</sup>C-NMR測定における化学シフトがCH炭素、CH<sub>2</sub>炭素、CH<sub>3</sub>炭素のいずれに帰属されるかを決定できる。次いで、定量性のあるNOE (Nuclear Overhauser Effect) を除去した1H-ゲートッドデカップリング法による測定を行い、その結果からCH炭素、CH<sub>2</sub>炭素、CH<sub>3</sub>炭素の比率を決定することができる。

#### 【0034】

〔潤滑油基油の平均分岐数の導出方法〕

平均炭素数に、<sup>13</sup>C-NMRの測定結果から導出したCH<sub>3</sub>炭素の比率を乗じることにより、イソパラフィン一分子中の末端炭素の平均数が導出できる。ここで、イソパラフィン一分子中の分岐の数が一分子中の末端炭素の数から2を減じたものであるとして、一分子中の平均の分岐数が導出できる。

$$[\text{一分子中の末端炭素の平均数}] = [\text{CH}_3\text{炭素の比率}] \times [\text{平均炭素数}]$$

$$[\text{一分子中の平均分岐数}] = [\text{一分子中の末端炭素の平均数}] - 2$$

#### 【実施例1】

#### 【0035】

以下、実施例により詳細に説明する。

〔原料に用いたフィツシャー・トロプシュ合成ワックス〕

原料ワックスAは、フィツシャー・トロプシュ合成により製造されたパラフィンを分留することに得られたSMD S (Shell Middle Distillate Synthesis) 製SX-60Mである。主な性状を表1に示す。比較例に用いたワックスBは同じくSMD S (Shell Middle Distillate Synthesis) 製のSX-50である。

#### 【0036】

【表 1】

	単位	原料ワックスA	原料ワックスB
密度(15℃)	g/cm <sup>3</sup>	0. 817	0. 809
硫黄分	重量ppm	<1	<1
窒素分	重量ppm	<1	<1
ノルマルパラフィン 合計	重量%	89. 1	89. 9
炭素数11～20	重量%	0. 8	2. 8
炭素数21～30	重量%	31. 6	78. 2
炭素数31～40	重量%	49. 5	8. 9
炭素数41～50	重量%	7. 1	0
炭素数51～60	重量%	0. 1	0
平均炭素数		29. 0	23. 8
蒸留性状 IBP	℃	343. 0	316. 0
(ASTM D-2887) 10%	℃	401. 0	379. 0
50%	℃	474. 0	416. 5
90%	℃	524. 5	456. 5
FBP	℃	580. 5	488. 5

## 【0037】

〔フィッシャー・トロプシュ合成ワックス異性化用触媒〕

アルミナ粉（コンデア社製Pural SB1）2000gおよびシリカゲル（富士シリシア化学社製Cariaact G6）250gを混練機に入れ、3. 5%濃度の硝酸水溶液1リットルを解膠剤として添加して30分間混練し、これにモルデナイト（ゼオライト細孔長径7. 0 Å、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比=210、東ソー社製HSZ-690H0A）40gを添加し、さらに30分間混練した。この混練物を1. 4mmφの孔のダイスを有する押出成形機で円柱状に成形し、130℃で一晩乾燥した。乾燥物をロータリーキルンを用いて600℃で1時間焼成し、触媒担体Cを得た。

## 【0038】

この担体C150gに、モリブデン酸アンモニウム46. 5g、硝酸ニッケル六水和物41. 8g、リン酸溶液19. 6gを含む含浸液を用いてモリブデン、ニッケル、リンを含浸した。これを130℃で一晩乾燥した後、ロータリーキルンを用いて500℃で30分間焼成して触媒Dを得た。

## 【0039】

触媒Dの組成は、金属元素換算でケイ素5. 0重量%、金属元素換算でモリブデンを12. 0重量%、金属元素換算でニッケルを4. 4重量%、リン元素換算でリンを2. 7重量%含有するものであった。

## 【0040】

〔フィッシャー・トロプシュ合成ワックスの水素異性化〕

10～14メッシュに整粒した触媒Dを100cc量り取り、長さ1260mm、内径25mmの固定床流通式反応器に充填した。そののちに二硫化炭素を1容量%添加した脱

硫軽油を反応器の温度を300℃に設定した状態で24時間流通させることにより触媒の予備硫化を行い、そののちに水素気流下で原料ワックスAを通油しフィッシャー・トロプシュ合成ワックスの水素異性化反応を行った。

#### 【0041】

また、反応に用いた水素ガスは純度99.99容量%で、水分は0.5重量ppm以下であり、他の不純物として、硫黄化合物の濃度は硫黄換算で1重量ppm以下、窒素化合物の濃度は0.1重量ppm以下、水以外の酸素化合物の濃度は酸素換算で0.1重量ppm以下、塩素化合物の濃度は塩素換算で0.1重量ppm以下であった。

#### 【0042】

原料ワックスAの水素異性化反応は、反応温度：355℃、反応圧力（ゲージ圧）：5MPa、LHSV：1/h、水素／油比（H<sub>2</sub>／Oil）：1500NL/Lで行った。通油開始後48時間以上を経て、十分に水素異性化活性が安定したことを確認した後に生成油を収集し、生成油Eを得た。生成油Eについては蒸留ガスクロ法により、蒸留性状を評価し、360℃以上の沸点を有する留分の減少率を算出した。算出された生成油Eの360℃以上の沸点を有する留分の減少率は9.6重量%であった。

#### 【0043】

##### 〔生成油の脱ロウ〕

採取された生成油Eに、生成油量の400重量%のメチルエチルケトンとトルエンの1：1重量比混合液を加えて50℃に保温し十分に攪拌したのちに、-29℃まで冷却した。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過することにより得られた液体を減圧蒸留することによりメチルエチルケトンおよびトルエンを除去し、脱ロウ油Fを得る。

#### 【0044】

##### 〔生成油の分留〕

採取された脱ロウ油Fを、TBP蒸留装置により分留し、360℃以上の沸点留分を有する潤滑油基油Gを得た。TBP蒸留装置は、東科精機株式会社製PME-3010SRを用いた。

#### 【0045】

##### 〔潤滑油基油GのNMR分析〕

上記の手順で得られた潤滑油基油Gに関し、<sup>13</sup>C-NMRの測定を行った。DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 法により各ピークをCH炭素、CH<sub>2</sub>炭素、CH<sub>3</sub>炭素のいずれに属するかを帰属した後に、定量性のあるNOE (Nuclear Overhauser Effect) を除去した1H-ゲートッドデカップリング法による測定を行い各ピークを同定し、CH炭素、CH<sub>2</sub>炭素、CH<sub>3</sub>炭素のそれぞれに属する炭素比を導出した。

#### 【0046】

##### 〔潤滑油基油Gの性状分析〕

蒸留ガスクロ法 (ASTM D-2887) により蒸留性状を測定した結果を用い、潤滑油基油Gの平均炭素数を導出した。また40℃、100℃における動粘度、流動点の測定を行い、更に動粘度の測定結果から粘度指数を算出した。ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量は、100重量%であった。

#### 【0047】

##### 〔<sup>13</sup>C-NMRの結果を用いた潤滑油基油Gの平均分岐数の導出〕

フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを分解・異性化した後に脱ロウすることにより得られた潤滑油基油は、実質的にイソパラフィンのみから構成されるので、一分子中の分岐数の平均値は、一分子中のCH<sub>3</sub>炭素の数の平均値より2を減じた数と同等であることから、一分子中の分岐数の平均値を求めた。潤滑油基油Gの分析結果を表2に示す。

#### 【0048】

##### 〔蒸留性状から平均炭素数の導出〕

蒸留性状から平均炭素数の導出は、蒸留ガスクロマトグラフィーの分析結果を用いて行なった。炭素数iのノルマルパラフィンと炭素数i-1の間の保持時間の間のピークは全て炭素数iのイソパラフィンであるとして平均炭素数を導出した。

【 0 0 4 9 】

〔 ノルマルパラフィン、イソパラフィン含有量の測定 〕

ノルマルパラフィン含有量の測定は、ガスクロマトグラフィーにより行なった。また、イソパラフィン含有量（重量％）は 1 0 0 よりノルマルパラフィン含有量（重量％）を減じることにより求めた。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

	単位	潤滑油基 油G	潤滑油基 油J	潤滑油基 油L	潤滑油基 油O
40℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	17. 57	17. 66	16. 86	11. 27
100℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	4. 289	4. 190	3. 980	2. 943
粘度指数	—	159	147	137	114
流動点	℃	−15. 0	−12. 5	2. 5	−22. 5
13C-NMR の分析 結果から求めた CH3 炭素の比率	%	14. 2	15. 2	16. 8	18. 7
13C-NMR の分析 結果から求めた CH2 炭素の比率	%	77. 8	75. 8	73. 5	71. 5
13C-NMR の分析 結果から求めた CH 炭素の比率	%	8. 0	9. 0	9. 6	18. 7
蒸留性状から求 めた平均炭素数	個	30. 6	29. 2	28. 2	24. 4
平均分岐数	個	2. 27	2. 44	2. 74	2. 57

【実施例 2】

【 0 0 5 1 】

実施例 1 に用いたのと同じ原料ワックス A、触媒 D を異性化反応に用いた。LHSV を 0 . 4 4 にした以外は実施例 1 と全く同じ条件で行い、生成油 H を得た。生成油 H の蒸留ガスクロ分析結果から算出した 3 6 0 ℃以上の沸点を有する留分の減少率は 2 8 . 0 重量％であった。採取された生成油 H から、実施例 1 と同じ方法で脱ロウして脱ロウ油 I を得た。脱ロウ油 I は T B P 蒸留装置により 3 6 0 ℃以上の沸点留分を有する留分を分留し、潤滑油基油 J を得た。潤滑油基油 J に関し、実施例 1 と同じ項目について分析した結果を表 2 に示す。ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量は、1 0 0 重量％であった。

【 0 0 5 2 】

（比較例 1）

実施例 1 に用いたのと同じ原料ワックス A、触媒 D を異性化反応に用いた。LHSV を 0.33 にした以外は実施例 1 と全く同じ条件で行い生成油 K を得た。生成油 K の蒸留ガスクロ分析結果から算出した 360℃ 以上の沸点を有する留分の減少率は 46.6 重量%であった。採取された生成油 K から、TBP 蒸留装置により 360℃ 以上の沸点留分を有する留分を分留し、潤滑油基油 L を得た。潤滑油基油 L に関し、実施例 1 と同じ項目について分析した結果を表 2 に示す。ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量は、100 重量%であった。

#### 【0053】

##### （比較例 2）

ワックス A よりも平均炭素数が小さいワックス B を原料ワックスとして用い、触媒 D を異性化反応に用いた。ワックス B の性状を表 1 に示した。原料ワックス B の水素異性化反応は、反応温度：370℃、反応圧力（ゲージ圧）：4MPa、LHSV：1/hr、水素／油比（H<sub>2</sub>／Oil）：660NL/L で行った。通油開始後 48 時間以上を経て、十分に水素異性化活性が安定したことを確認した後に生成油を収集し、生成油 B を得た。生成油 B の蒸留ガスクロ分析結果から算出した 360℃ 以上の沸点を有する留分の減少率は 83.5 重量%であった。

#### 【0054】

採取された生成油 M を、実施例 1 と同じ方法で脱ロウして脱ロウ油 N を得た。得られた脱ロウ油 N から TBP 蒸留装置により 360℃ 以上の沸点を有する留分を分留し、潤滑油基油 O を得た。潤滑油基油 O に関し、実施例 1 と同じ項目について分析した結果を表 2 に示す。ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量は、100 重量%であった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0055】

潤滑油基油を構成する炭化水素の一分子中の平均炭素数と平均分岐数が所定の範囲になるようにすることで、従来得られていないような粘度指数に優れ、かつ、流動点が十分に低い潤滑油基油が得られる。さらに、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスなどのワックス分を原料とした場合には、潤滑油基油は、硫黄分、芳香族などの環境汚染物質を有さないことから、高い性能と環境負荷低減を両立することができる。

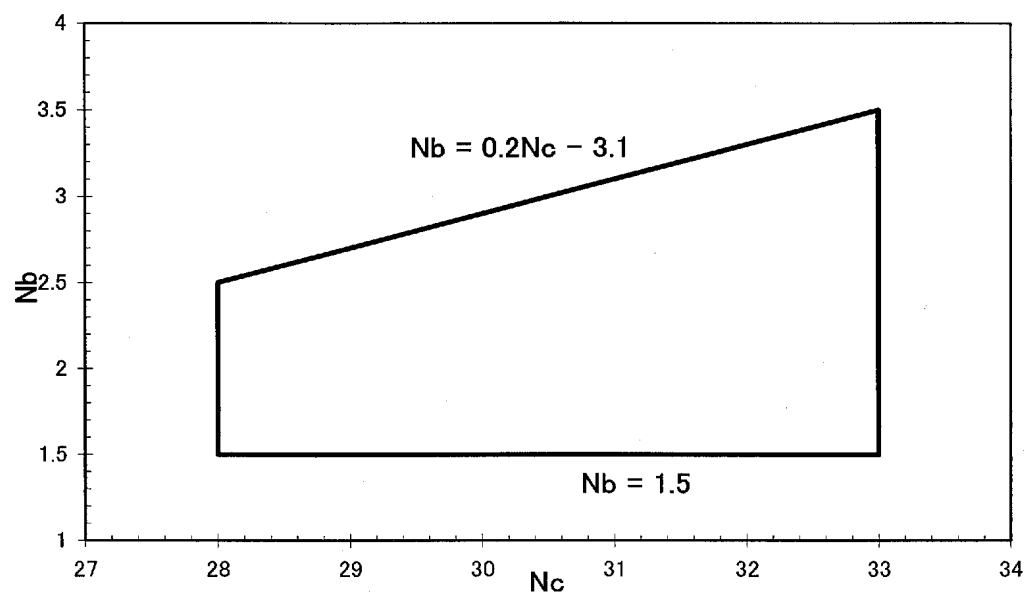
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0056】

【図 1】 本発明による潤滑油基油の一分子中の平均分岐数 N<sub>b</sub> と一分子中の平均炭素数 N<sub>c</sub> の範囲を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粘度指数や流動点などにおいて優れた特性を有する潤滑油基油、特に、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを原料として、このような潤滑油基油の製造方法を提供する。

【解決手段】 実質的にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみから構成され、（a）一分子中の平均炭素数 $N_c$ が28以上40以下であり、（b） $^{13}\text{C}$ -NMR分析により求められる全炭素に対する $\text{CH}_3$ 炭素の比率と平均炭素数から導出される一分子中の平均分岐数 $N_b$ が、一分子中の平均炭素数を $N_c$ とした時、 $(0.2N_c - 3.1)$ 以下1.5以上である潤滑油基油である。10%留出温度が360℃以上のフィッシャー・トロプシュ合成ワックスからなる原料油を、360℃以上の沸点を有する留分の減少率が40重量%以下である条件で異性化反応により製造できる。

【選択図】 図1

## 出願人履歴

3 0 4 0 0 3 8 6 0

20040127

新規登録

東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

株式会社ジャパンエナジー